

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-247640

[ST.10/C]:

[JP2002-247640]

出 願 人

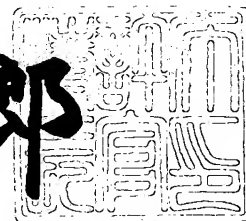
Applicant(s):

本田技研工業株式会社

2003年 6月 4日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3043407

【書類名】 特許願

【整理番号】 H0-0326

【提出日】 平成14年 8月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 3/26

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 岡登 一志

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 蒲地 厚志

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080012

【弁理士】

【氏名又は名称】 高石 橘馬

【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009324

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713034



【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒粒子及びアルコールの脱水素触媒粒子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カーボン担体表面に形成された窪み部と、前記窪み部を構成するエッジ面により活性種金属を担持してなることを特徴とする触媒粒子。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の触媒粒子において、前記カーボン担体がメソフェーズカーボン担体であることを特徴とする触媒粒子。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の触媒粒子において、前記カーボン担体がカップスタック型カーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー及びカーボンナノホーンからなる群から選ばれた少なくとも一種からなることを特徴とする触媒粒子。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の触媒粒子において、前記カーボン担体が細孔密度の高い高表面積活性炭担体であることを特徴とする触媒粒子。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかに記載の触媒粒子において、前記窪み部の平均孔径が 0.5～5 nmであることを特徴とする触媒粒子。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれかに記載の触媒粒子において、前記活性種金属が Ru、Pt 又はこれら 2 種の合金であることを特徴とする触媒粒子。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれかに記載の触媒粒子からなることを特徴とするアルコールの脱水素触媒粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はカーボン担体に活性種金属を担持してなる触媒粒子に関し、特に水素発生能力が高く、反応時間による性能低下が少なく、安定した性能が得られる高性能アルコール用脱水素触媒粒子、及び熱再生型燃料電池や固体高分子型燃料電池の電極用の触媒粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】

ケミカルヒートポンプは、アルコール等の可逆的な化学反応に際して起こる発

熱及び吸熱を利用して、低品位の熱をより付加価値の高い高品位の熱に効率よく転換できる省エネルギー技術であり、昇温や増熱技術の他に化学物質の形で蓄熱できる。また熱再生型燃料電池は、化学反応の自由エネルギー変化を電気エネルギーに変換する燃料電池において、熱源として低品位の熱エネルギーを使用した反応系で、作動物質を繰り返し利用することにより効率よく電気エネルギーを取り出すことができる。

【 0 0 0 3 】

作動物質となる有機化合物として2-プロパノールを用い、その脱水素によりアセトン形成する脱水素触媒が知られている(特開昭61-72995号)。このアセトン/水素/2-プロパノール系のケミカルヒートポンプでは、低温で脱水素反応を速やかに進行させることが重要であり、そのためには2-プロパノールからアセトンを生成する脱水素触媒の性能向上が最重要課題となる。ケミカルヒートポンプの性能を高める脱水素触媒としてRu、Rh又はPt系触媒(特開平3-263550号)、Ru/Pt系触媒(特開平4-98054号)等が提案されている。これらには、脱水素触媒としてRu、Rh、Pt等の活性種金属が示されているが、担持するカーボン担体に関する記載はない。また、メタノール/ギ酸エチル・水素系ケミカルヒートポンプ用の反应用触媒担体として酸化ケイ素担体(特開平9-178294号)が提案されている。しかし、触媒活性種金属の性能がよくても担体による長期の分散担持が難しく、反応時間による性能低下が起き、安定した性能が得られないことが問題となっていた。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、カーボン担体に活性種金属を強固に担持し、長期に亘り保持可能で反応による性能低下が少なく、安定した性能が得られる触媒粒子、及びアルコールに対する高性能で長期に亘り安定した性能が得られる脱水素触媒粒子を提供することである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決する手段】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、カーボン担体表面に形成された窪み部と、窪

み部を構成するエッジ面により活性種金属を担持してなる触媒粒子を使用することにより、水素発生能力が高いだけでなく、反応による触媒活性の低下が少なく、安定した性能が得られること、さらに脱水素触媒領域のみならず、水素化電極触媒、燃料電池電極触媒等に使用できることを発見し、本発明に想到した。

【 0 0 0 6 】

すなわち本発明の触媒粒子は、カーボン担体表面に形成された窪み部と、前記窪み部を構成するエッジ面により活性種金属を担持してなることを特徴とする。

【 0 0 0 7 】

カーボン担体はメソフェーズカーボン担体、細孔密度の高い高表面積活性炭担体、又はカップスタック型カーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー及びカーボンナノホーンからなる群から選ばれた少なくとも一種からなるのが好ましい。

【 0 0 0 8 】

窪み部の平均孔径は0.5～5 nmであるのが好ましく、活性種金属はRu、Pt又はこれら2種の合金であるのが好ましい。また上記触媒粒子はアルコールの脱水素触媒粒子として用いるのが好ましい。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

[1] 触媒粒子

本発明の触媒粒子はカーボン担体表面に形成された窪み部と、窪み部を構成するエッジ面により活性種金属を担持してなる。

【 0 0 1 0 】

(1) カーボン担体

カーボン表面のエッジ面により構成される窪み部を有するカーボン担体は、メソフェーズカーボン担体、カップスタック型カーボン担体等で代表される。図1は種々の炭素材料が活性種金属を担持している状態を示す。メソフェーズカーボン(a)、カップスタック型カーボン(d)等の表面に適当な窪みを有するカーボン担体1に活性種金属2（例えばRu）を担持する場合は、カーボンブラック(c)のような窪みのないカーボン担体に担持する場合と比較し、同一の担持量であっても

活性（例えばアルコールの脱水素活性）が向上する。これはメソフェーズカーボン等のカーボン表面の窪みに活性種金属 2 が固定されるためで、カーボンと活性種金属の接触面積が小さい場合（例えばカーボンブラック上に金属粒子等担持される場合）とは異なる。このように窪み部に固定された活性種金属はその場での反応活性が高いばかりでなく、カーボンの表面上を移動して凝集する、いわゆるシンタリング的な劣化現象を防ぐことができる。

【 0 0 1 1 】

メソフェーズカーボンは黒鉛の結晶構造と同様の結晶構造を有する。図 2 は基底面 5（環状構造からなる）とエッジ面 6（-OH、-COOH等の官能基を有する）を有するメソフェーズカーボンの結晶構造を示す。メソフェーズカーボンは図 2 に示す結晶構造を有する結晶子の集合体で構成され、結晶子に配向がみられるものをいう。エッジ面 6 は官能基の効果により、活性種金属に対し基底面と異なる強い結合性を有すると考えられる。

【 0 0 1 2 】

メソフェーズカーボン担体は、一般には易黒鉛化性炭素（メソフェーズピッチ）を以下の工程で賦活することにより得られる。すなわち、メソフェーズピッチに不融化処理及び炭化处理を施して得られる炭化粉と、混合賦活剤（KOHペレット及びNaOHペレットからなる混合ペレット）とを十分に混合し、混合物を、800～1000℃で2～5時間加熱し、得られた処理粉末からKOH及びNaOHを除去することにより得られる。

【 0 0 1 3 】

図 3 はメソフェーズカーボン担体に活性種金属を担持した状態のイメージを概略的に示す。活性種金属 12 はカーボン担体のエッジ面 15 に吸着するとともに窪み部 13 により保持される。図 4 はメソフェーズカーボン担体に活性種金属を担持した状態の透過型電子顕微鏡（TEM）写真（30 万倍）を示す。図 3 に示すように TEM 写真で表すと金属粒子が最も濃くなり、窪み部が最も薄くなり、カーボン担体が中間の濃さとなる。図 4 の TEM 写真からメソフェーズカーボン担体により担持された活性種金属（Ru）は窪み部に嵌まるように担持されていることがわかる。また金属の分散状態がよく、活性な金属表面が多いことから反応活性が高いことが

わかる。

【 0 0 1 4 】

これに対しカーボンブラックは、通常数珠つなぎ状の構造有するため、形成される窪みが大きくメソフェーズカーボンのように金属粒子を窪みに固定することができない。またカーボン粒子間で形成される深い窪みは反応物質（アルコール分子等）が入り込みにくくなるため担体として適当でない。通常の活性炭粒子は、炭化处理及び賦活処理により前駆体から重量を減少させながら、内部に空間を形成して吸着表面積を大きくしている。このためTEM等で粒子を観察すると活性炭粒子の内部を中心に比較的小さな空隙が多くなっており、メソフェーズカーボンのように金属粒子を窪み部に安定して固定することができない。

【 0 0 1 5 】

カーボン担体表面に形成される窪み部は、反応物質のアルコール分子が入りやすく、かつ活性種金属を確実に担持できる大きさであるのがよい。このため窪み部の平均孔径は0.5～5 nmであるのが好ましく、2～5 nmであるのがより好ましい。また、カーボン担体の比表面積は80～3000 m^2/g であるのが好ましく、カーボン担体の平均粒径は0.01～10 μm であるのが好ましい。

【 0 0 1 6 】

図5～10は活性種金属がカーボン担体に吸着している状態を示すイメージ図である。図5に示すようにメソフェーズカーボンは結晶子が窪み部に向けて配向している。このため、活性種金属がカーボン担体のエッジ面に吸着することにより強い結合性が得られる。同様に図6に示すナノホーン構造のカーボン、図7に示すカップスタック構造のカーボン及び図10に示す細孔密度の高い高表面積活性炭（比表面積2000～3000 m^2/g ）は結晶子25、35、65が規則的に配向しているため、エッジ面により活性種金属22、32、62との強い結合性を有する。これに対し、図8に示すカーボンブラック（ファーネスブラック、ケッチェンブラック等）や図9に示す低表面積活性炭（比表面積60～200 m^2/g ）は結晶子45、55の配向が不規則なためエッジ面による金属の吸着が弱い。このため、カーボン粒子の表面に活性種金属を長期間保持するのが難しく、徐々に脱落が発生する。さらにカーボン粒子の表面や活性炭の表面で活性種金属の反応移動による凝集（シンタリン

グ)が発生し、金属表面積、すなわち触媒活性を有する面の減少から反応性が低下する。

【 0 0 1 7 】

カーボン担体が活性種金属を担持する場合、まずエッジ面の吸着効果により活性種金属を担持した後、窪み部のアンカー効果により活性種金属を強固に保持すると考えられる。すなわち、本発明の触媒粒子はエッジ面が有する吸着効果と窪み部が有するアンカー効果の相乗効果により活性種金属を長期間保持するものである。このように保持することで活性種金属粒子が分散され、担持後の金属の凝集等も抑制される。

【 0 0 1 8 】

活性種金属を担持するカーボン担体は種々の形態をとり得る。メソフェーズカーボンと同様の効果を有するカーボン材料としてカップスタック型カーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン等のナノレベルの構造を有するカーボン材料が挙げられる。表面に窪み部及びエッジ面を有するこれらの構造体はメソフェーズカーボンと同様に活性種金属を結合する効果（吸着効果）、及び固定する効果（アンカー効果）があり、(1)高分散化、(2)高反応活性、及び(3)金属の凝集による劣化の防止の効果が得られる。

【 0 0 1 9 】

カーボンナノチューブ及びカーボンナノファイバーは、J.Phys.Chem.B 105(6) 1115-1118(2001)、資源環境技術研究所 NIREニュース (1998)等に構造及び製造方法が開示されており、これらの方法を用いて作製することができる。カーボンナノチューブは直径が1～10 nm程度であり、一本のナノチューブを取り囲んで入れ子になっている多層ナノチューブであってもよい。カーボンナノチューブは例えば炭素電極を用いたアーク放電や金属微粒子触媒を用いた炭化水素ガスの熱分解により合成することができる。カーボンナノホーンはカーボンナノチューブの片側が閉じた構造になっているものである。カーボンナノファイバーは直径が10～数100 nm、長さが数 μ m程度であり、図11に示すように炭素網面の配向が繊維軸に対し垂直となる血小板型 (platelet型) (a)、平行となるリボン型 (ribbon型) (b)、及び繊維軸に対し傾斜しているニシン骨型 (herring-bone型) (c)の

いずれでもよい。カーボンナノファイバーはエチレン等の炭化水素ガスや一酸化炭素を炭素源とし、例えば鉄、コバルト等の金属触媒を用いて気相の炭素源を熱分解することにより合成することができる。

【 0 0 2 0 】

(2) 活性種金属

活性種金属は適用する触媒反応に応じた種々の金属又は合金であってよい。アルコール脱水素触媒としてはRu、Pt又はこれら2種の合金を用いるのが好ましく、2-プロパノール、メタノール、エタノール、イソブチルアルコール等のアルコールに対し良好な活性を有する。触媒粒子中の活性種金属の含有量は適用する反応、使用する金属種等により適宜設定してよい。なお活性種金属は金属単体状態で存在するとは限らず、酸化物等の状態でもよいので、本明細書においては、触媒金属の含有量は金属元素に換算した質量で表すものとする。

【 0 0 2 1 】

(3) 製造方法

カーボン担体への活性種金属の担持は種々の方法により行うことができるが、簡便性及び市販の触媒（Ru触媒等）の利用性等の観点から乾式拡散法（特に拡散担持法）を利用するのが好ましい。

【 0 0 2 2 】

例えば活性種金属としてRuを担持した脱水素触媒を乾式拡散法により製造する場合、カーボン担体と触媒金属錯体を秤量し、両者を乳鉢やボールミル等の混合装置により完全に混合する。得られた混合物を攪拌装置を備えた密閉型容器に入れ、混合物を攪拌しながら N_2 気流中で $120^{\circ}C$ に昇温し、1時間保持した後、 H_2 気流中で $180^{\circ}C$ に昇温し、1時間還元する。その後 H_2 気流中で常温まで冷却し、 N_2 パージする。

【 0 0 2 3 】

(4) 特性及び用途

本発明の触媒粒子は、アルコールの脱水素触媒粒子としてケミカルヒートポンプや熱再生型燃料電池に利用する場合、高い水素発生能力を示すとともに活性種金属が長期に亘り保持され、安定した触媒性能を有するという利点を有する。

【 0 0 2 4 】

[2] ケミカルヒートポンプ

本発明の触媒粒子（脱水素触媒粒子）を使用し、アルコールを作動物質として、地熱、太陽熱等の自然エネルギー、工場廃熱等の低品位熱から得た熱エネルギーを利用して、可逆的な化学反応に際して起こる発熱及び吸熱反応により、ケミカルヒートポンプを構成することができる。特にアルコールとして2-プロパノールを使用する場合、アセトン／水素／2-プロパノール系のケミカルヒートポンプとなる。以下この場合について、図12に示すケミカルヒートポンプの構成を詳細に説明する。

【 0 0 2 5 】

水素とアセトンとの吸熱反応を行うための吸熱反応器71に、外部熱源（図示せず）から熱を伝達するための熱媒体を循環するライン76が設けられている。吸熱反応器71から2-プロパノールの脱水素反応生成物としての水素＋アセトンを送るライン78は蒸留カラム72に連結している。蒸留カラム72の塔頂からライン79を通して熱交換器74に連結している。

【 0 0 2 6 】

熱交換器74から出たライン80は発熱反応器75に連結している。発熱反応器75にはそこから熱エネルギーを取り出す熱媒体循環用ライン77が設けられている。発熱反応器75から反応生成物（2-プロパノール）をライン81を通して熱交換器74に送り、冷却した後ライン82を通して蒸留器72に回収する。蒸留器72の底部から出たライン83は吸熱反応器71に連結し、回収した2-プロパノールを原料として循環使用するようになっている。

【 0 0 2 7 】

(1) 吸熱反応器

吸熱反応器71は、脱水素触媒層を有する反応部と加熱部とからなり、2-プロパノールを水素＋アセトンに転換する。脱水素触媒として、例えばRuを担持するメソフェーズカーボン担体を使用する。脱水素反応は外部からの加熱により進行し、加熱するための熱媒体のライン76が反応器71内を通っている。反応温度は80～100℃に設定するのが好ましい。吸熱反応により80℃未満に低下した熱媒体は

回収し、外部熱源により加熱して再び反応に使用する。吸熱反応器 1 において生成した反応混合物はアセトンと水素及び未反応の 2-プロパノールを含み、これから反応混合物をライン78を経て蒸留カラム72に送る。

【 0 0 2 8 】

(2) 蒸留カラム

蒸留カラム72は上記反応混合物を60～80℃に加熱し、2-プロパノールの沸点(82.4℃)とアセトンの沸点(56.5℃)の差を利用して、生成した水素及びアセトンを未反応物の2-プロパノールから分離する。水素及びアセトンの混合物を塔頂に連結したライン79に送給し、分離した2-プロパノールは底部に連結したライン83を経て吸熱反応器71に送給する。

【 0 0 2 9 】

(3) 熱交換器

熱交換器74としては、例えば向流式の熱交換器を使用することができる。冷却された水素+アセトンと発熱反応器75から来た熱2-プロパノールを向流で熱交換器74に流し、熱交換を行う。熱交換器74で予熱された水素+アセトンをライン80を経て発熱反応器75に送る。

【 0 0 3 0 】

(4) 発熱反応器

発熱反応器75は、反応部に水素化触媒層を有し、反応部と発熱反応により生成した反応熱を取り出す熱媒体のライン77から構成される。予熱された水素+アセトンを発熱反応器に送り、水素化触媒の存在下でアセトンの水素化反応を行い、2-プロパノールに転換する。この反応は発熱反応であるため、加熱源より高い温度の高品位の熱エネルギーとして回収し、再生利用することができる。一方、水素化反応により生成した2-プロパノールは熱交換器74を通過中に水素+アセトンとの間で熱交換を行う。熱交換された2-プロパノールを蒸留カラム72、さらに吸熱反応器71に戻して脱水素反応に供する。このように2-プロパノールはヒートポンプ内を循環し、繰り返し使用される。

【 0 0 3 1 】

[3] 熱再生型燃料電池

水素ガス等の燃料の有する化学エネルギーを直接電気化学反応により電気エネルギーに変換する燃料電池において、本発明の触媒粒子（脱水素触媒粒子）を使用することにより、一旦消費された作動物質を繰り返し使用する熱再生型燃料電池を構成することができる。特にアセトン／水素／2-プロパノール系の熱再生型燃料電池が好ましく、図13にその構成図を示す。

【 0 0 3 2 】

脱水素反応器91に外部熱源（図示せず）から熱媒体を供給するライン97が設けられている。脱水素反応器91から反応生成物（水素＋アセトン）を送るライン98が水素／アセトン分離装置93に連結している。分離装置93で分離した水素を送るライン99は燃料電池の発電部92の負極95に連結している。一方アセトンを送るライン100は発電部92の正極96に連結している。負極95で生成した電子 e^- は外部回路101を通り、外部に電気エネルギーとして取り出される。また生成した H^+ は高分子電解質膜94を通り、正極96上でアセトンと外部回路101からの e^- との反応により2-プロパノールを生成する。発電部92からのライン102は脱水素反応器91に連結しており、発電部92での反応で生成した2-プロパノールを循環使用する。熱再生型燃料電池における脱水素反応器91はケミカルヒートポンプにおける脱水素反応器71と本質的に同じで良いので、ここでは説明を省略する。

【 0 0 3 3 】

発電部92は、正極96と負極95とからなる一対の対向する電極と、これらに挟持された高分子電解質膜94とから構成される複数の電極構造体をセパレータを介して複数積層したものである。高分子電解質膜94はプロトン（イオン）交換樹脂からなり、イオン交換樹脂としてはスルホン化パーフルオロカーボンのみならず、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、スルホン化ポリエーテルスルホン等の非フッ素系のスルホン化樹脂も使用可能である。

【 0 0 3 4 】

各電極95、96はそれぞれ拡散層と触媒層とからなる。拡散層は、電子を電極触媒層とセパレータとの間で伝達する機能とともに、水素及びアセトン拡散して電極触媒層に供給する機能を有する。そのため拡散層は導電性及び多孔性の両方を具備する必要がある。具体的には拡散層は、カーボンペーパー、カーボンクロ

ス、カーボンフェルト等を用いる。触媒層は、カーボンブラック粒子に白金粒子等を担持させてなる触媒粒子をイオン伝導性バインダーの有機溶剤溶液に均一に分散させることにより得られた触媒スラリーを、電極拡散層に塗布することにより得られる。

【 0 0 3 5 】

分離した水素を発電部の負極95に送り、電極上で $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ の反応により、水素イオン (H^+) と電子 (e^-) を生成する。生成した水素イオン (H^+) は高分子電解質膜94を通り、一方電子は外部回路101を流れて電気エネルギーとして外部に取り出すことができる。正極96ではアセトンと高分子電解質膜94を通過してきた水素イオンと外部回路101からきた電子とが反応し ($\text{アセトン} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 2\text{-プロパノール}$)、2-プロパノールを生成する。生成した2-プロパノールは脱水素反応器91に戻し、燃料電池内を循環させて繰り返し使用する。

【 0 0 3 6 】

[4] 固体高分子型燃料電池

固体高分子型燃料電池は本発明の触媒粒子を用いて構成することができる。例えば、空気極及び燃料極、これら両極にプロトン伝導性を付与するとともにバインダーとして機能する高分子イオン交換成分、本発明の触媒粒子及びPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）粒子とから電極構造体を構成することができる。PTFEは撥水性を有し、空気極及び燃料極の保水性を調整する機能を有する。固体高分子型燃料電池は、通常複数の電極構造体をセパレータを介して複数積層したものである。

【 0 0 3 7 】

【実施例】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【 0 0 3 8 】

実施例 1

(1) メソフェーズカーボン担体の作製

(a) 易黒鉛化性炭素粉末の作製

粒状性メソフェーズピッチを大気気流中で320℃、10分間不融化处理し、次いでその処理粉を窒素気流中で700℃、1時間炭化处理して炭化粉を得た。炭化粉を粉碎処理し、粒度調整を行って1.55 g/mlの密度を有する炭化粉を得た。

【 0 0 3 9 】

(b) アルカリ賦活処理

(a)で作製した2.5 gの炭化粉と、5.0 gの混合賦活剤 (KOHペレット及びNaOHペレットからなる混合ペレット) とを乳鉢に入れ、混合ペレットを粉碎しながら炭化粉と十分に混合し、混合物をインコネル製ボートに充填した。このボートを管状炉内に設置し、60 ml/分の窒素気流中、200℃/時の速度で800℃まで昇温し、2時間保持した。次いでボートを管状炉内から取り出し、処理粉末を純水で15分間超音波洗浄してKOHを除去した。次に処理粉末を塩酸で洗浄してNaOHを除去した後、約3 Lの温水で洗浄、ろ過、乾燥してメソフェーズカーボン担体を得た。

【 0 0 4 0 】

(2) Ru触媒粒子の作製

触媒粒子全体に対し20質量%のRuを含有するように、Ruカルボニル錯体を上記(1)のメソフェーズカーボン担体に添加し、乳鉢で完全に混合した。得られた混合物をシュレンク管に入れ、スターラーで攪拌しながらN₂気流中、120℃に昇温し1時間保持した後、H₂気流中で180℃に昇温し、1時間還元した。その後H₂気流中で常温まで下げ、N₂パージし、N₂気流中でサンプル管に封入した。図14及び図15に得られた触媒粒子のTEM写真を示す。図14のTEM写真(20万倍)及び図15のTEM写真A(20万倍)からメソフェーズカーボン担体の表面に無数の窪みが形成されているのがわかる。またTEM写真Aの部分拡大写真(TEM写真B)からカーボン担体の最表面にRu粒子が規則的に整列しているのがわかる。

【 0 0 4 1 】

(3) 反応装置

触媒活性は図16～18に示す反応装置を使用して調べた。この反応装置は、恒温槽201内に収容されたプレート202及びプレート203と、2-プロパノール送給用パイプ206と、アセトン及び水素の取り出し用パイプ207とを有する。図17に示すように、プレート202は中央部に30 mm×30 mm×500 μmの触媒載置用窪み209を有

する。またプレート203の底面には、プレート202の窪み209と対応する位置に蛇行溝214が形成されており、蛇行溝214の両端は貫通孔212, 213と連通している。各貫通孔212, 213は2-プロパノール送給用パイプ206及びアセトン及び水素の取り出し用パイプ207とそれぞれ連通している。

【 0 0 4 2 】

(4) 触媒活性の評価

上記(2)で作製したRu-メソフェーズカーボン系触媒をカーボンペーパー205に付着させてプレート202の窪み209に載置した後でプレート203を被せ、触媒を密封するように両プレート202, 203をネジで固定した。恒温槽201内を90℃と一定にして、パイプ206から0.1 ml/分の2-プロパノールをRu-メソフェーズカーボン系触媒に120分間供給し、気相反応により発生した水素+アセトンをパイプ207から取り出した。アセトンを分離後、水素の生成量を測定した。水素生成量の経時変化を表1及び図19に示す。本発明の触媒粒子は触媒活性が高く、また反応による性能低下が少なく安定した触媒性能が得られた。

【 0 0 4 3 】

【表1】

反応時間 (分)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
0	0	0	0	0	0
30	6.5	6.0	11.5	1.2	1.9
60	11.6	12.2	18.3	3.5	3.8
90	17.0	16.2	24.3	4.1	4.0
120	21.2	19.9	28.1	4.9	4.1

【 0 0 4 4 】

実施例 2

メソフェーズカーボンの代わりにナノホーン構造のカーボンを担体として使用した以外実施例1と同様にして触媒粒子を作製し、触媒活性を調べた。水素生成量の経時変化を表1及び図19に示す。実施例1と同様に触媒活性が高く、また反

応による性能低下が少なく安定した触媒性能が得られた。なお、ナノホーン構造のカーボン、黒鉛電極を溶接機に取り付け、アーク放電させてススを発生させ、そのススを速やかにステンレス板に当てて急冷したものを使用した。

【 0 0 4 5 】

実施例 3

メソフェーズカーボンの代わりに図10に示す細孔密度の高い高表面積活性炭（MSC30、比表面積 $2400\text{ m}^2/\text{g}$ 、関西熱化学（株））を担体として使用した以外実施例1と同様にして触媒粒子を作製し、触媒活性を調べた。水素生成量の経時変化を表1及び図19に示す。実施例1と同様に触媒活性が高く、また反応による性能低下が少なく安定した触媒性能が得られた。

【 0 0 4 6 】

比較例 1

メソフェーズカーボンの代わりに図8に示すカーボンブラック（デнкаブラックHS-100、電気化学工業（株））を担体として使用した以外実施例1と同様にして触媒粒子を作製し、触媒活性を調べた。水素生成量の経時変化を表1及び図19に示す。実施例1～3の触媒粒子と比較し触媒活性が大きく低下した。

【 0 0 4 7 】

比較例 2

メソフェーズカーボンの代わりに図9に示す細孔密度の低い低表面積活性炭（クラレコールGG、比表面積 $120\text{ m}^2/\text{g}$ 、クラレケミカル（株）製）を担体として使用した以外実施例1と同様にして触媒粒子を作製し、触媒活性を調べた。水素生成量の経時変化を表1及び図19に示す。実施例1～3の触媒粒子と比較し触媒活性が大きく低下した。

【 0 0 4 8 】

【発明の効果】

カーボン担体表面に形成された窪み部と、前記窪み部を構成するエッジ面により活性種金属を担持してなる本発明の触媒粒子は、カーボン担体が活性種金属を強固に担持し、長期に亘り保持することができるので、反応による性能低下が少なく、安定した触媒性能が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 種々の炭素材料が活性種金属が担持している状態をイメージした概略断面図である。

【図 2】 メソフェーズカーボンの結晶構造を示す概略図である。

【図 3】 メソフェーズカーボン担体に活性種金属が担持されている状態のイメージを示す概略断面図である。

【図 4】 メソフェーズカーボン担体に活性種金属が担持されている状態を示す透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真である。

【図 5】 メソフェーズカーボン担体に活性種金属が担持されている状態のイメージを示す概略図である。

【図 6】 カーボンナノホーン担体に活性種金属が担持されている状態のイメージを示す概略図である。

【図 7】 カップスタック型担体に活性種金属が担持されている状態のイメージを示す概略図である。

【図 8】 カーボンブラック担体に活性種金属が担持されている状態のイメージを示す概略図である。

【図 9】 低表面積活性炭担体に活性種金属が担持されている状態のイメージを示す概略図である。

【図 10】 高表面積活性炭担体に活性種金属が担持されている状態のイメージを示す概略図である。

【図 11】 カーボンナノファイバーの構造のイメージを示す概略図である。

【図 12】 アセトン／水素／2-プロパノール系のケミカルヒートポンプを示す概略図である。

【図 13】 アセトン／水素／2-プロパノール系の熱再生型燃料電池を示す概略図である。

【図 14】 実施例 1 で作製した触媒粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真である。

【図 15】 実施例 1 で作製した触媒粒子断面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真である。

【図16】 脱水素反応テスト用反応装置を示す概略図である。

【図17】 触媒を載置する窪みを有するプレートを示し、(a) は平面図であり、(b) はA－A断面図である。

【図18】 蛇行溝を有するプレートを示し、(a) は底面図であり、(b) はB－B断面図である。

【図19】 Ru (20質量%) を有する種々触媒粒子において、水素生成量の経時変化を示すグラフである。

【符号の説明】

1, 11, 21, 31, 41, 51, 61 . . . カarbon担体

2, 12, 22, 32, 42, 52, 62 . . . 活性種金属

5 . . . 基底面

6, 15 . . . エッジ面

13, 53, 63 . . . 窪み部

14, 25, 35, 45, 55, 65 . . . 結晶子

71 . . . 吸熱反応器

72 . . . 蒸留カラム

74 . . . 熱交換器

75 . . . 発熱反応器

76, 77 . . . 熱媒体のライン

78～83 . . . 反応生成物のライン

91 . . . 脱水素反応器

92 . . . 燃料電池の発電部

93 . . . 水素－アセトン分離装置

94 . . . 高分子電解質膜

95 . . . 負極

96 . . . 正極

97 . . . 熱媒体のライン

98, 99, 100, 102 . . . 反応生成物のライン

101 . . . 外部回路

201 . . . 恒温槽

202, 203 . . . プレート

204 . . . 触媒

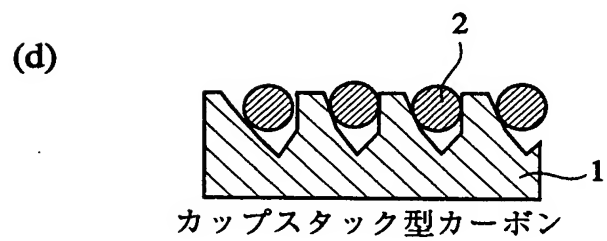
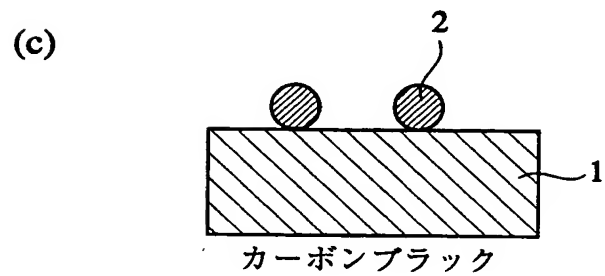
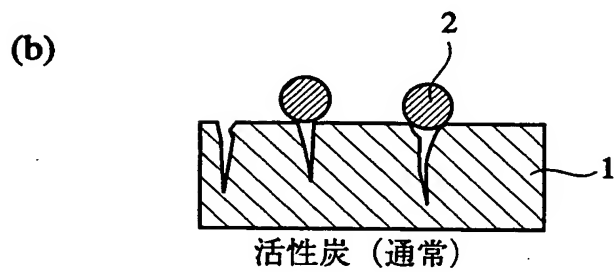
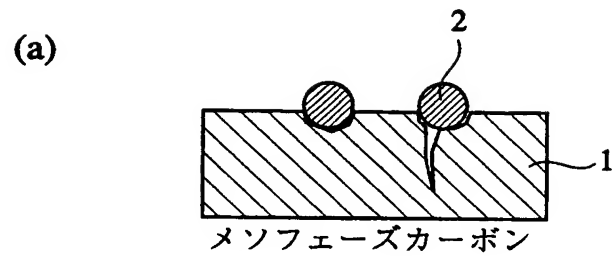
205 . . . カーボンペーパー

206 . . . 2-プロパノール送給用パイプ

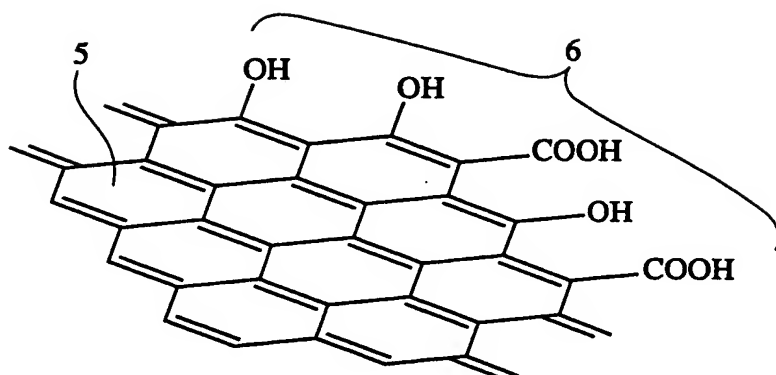
207 . . . アセトン及び水素の取り出し用パイプ

【書類名】 図面

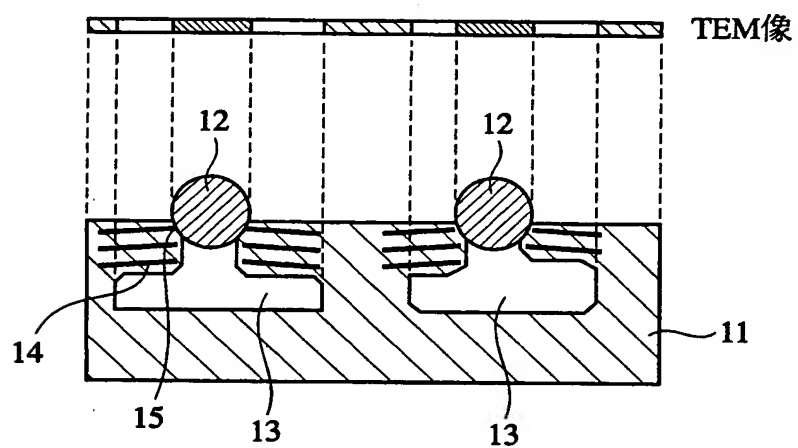
【図 1】



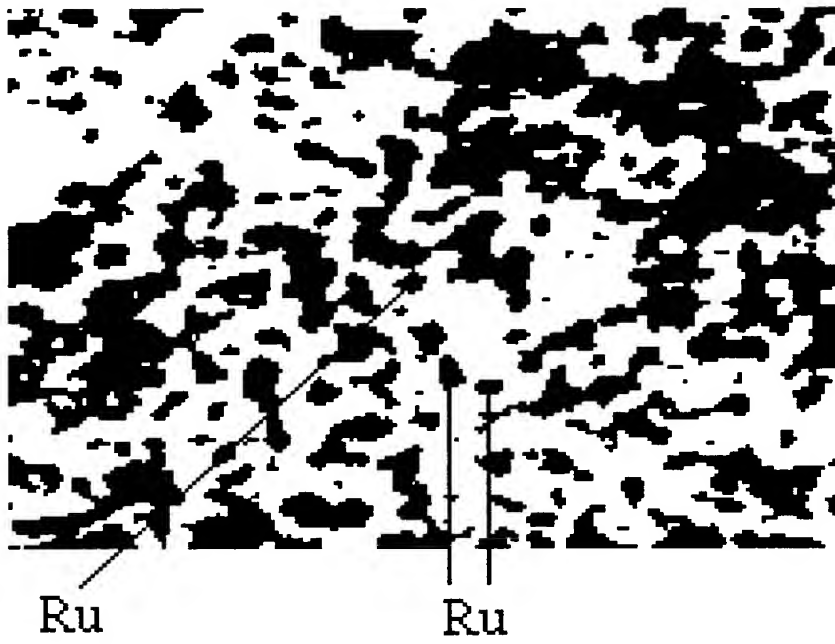
【図 2】



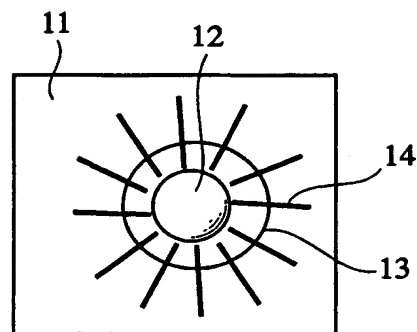
【図 3】



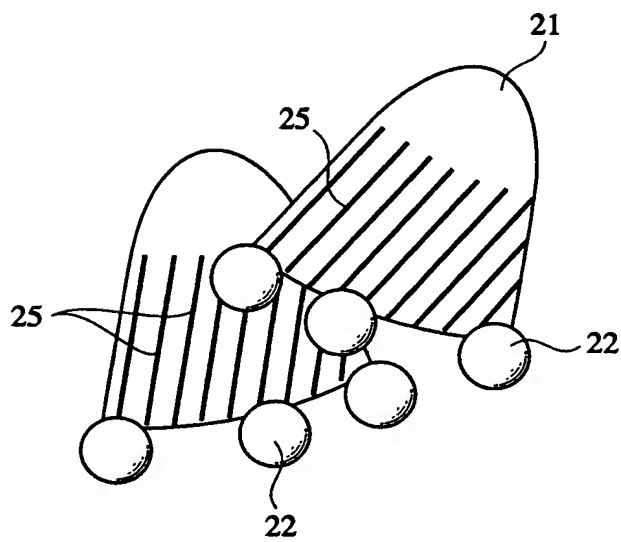
【図 4】



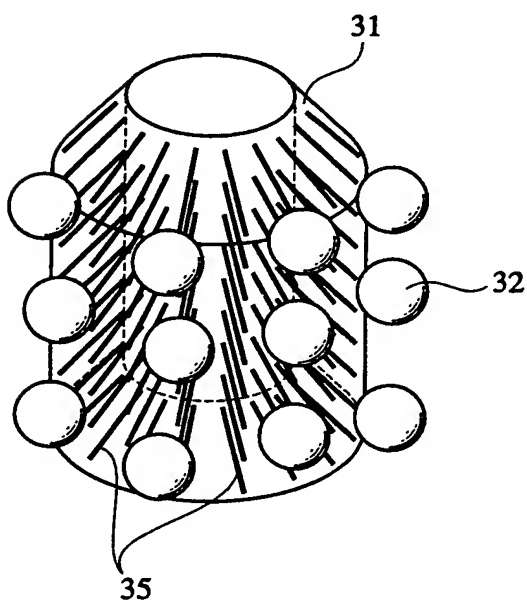
【図 5】



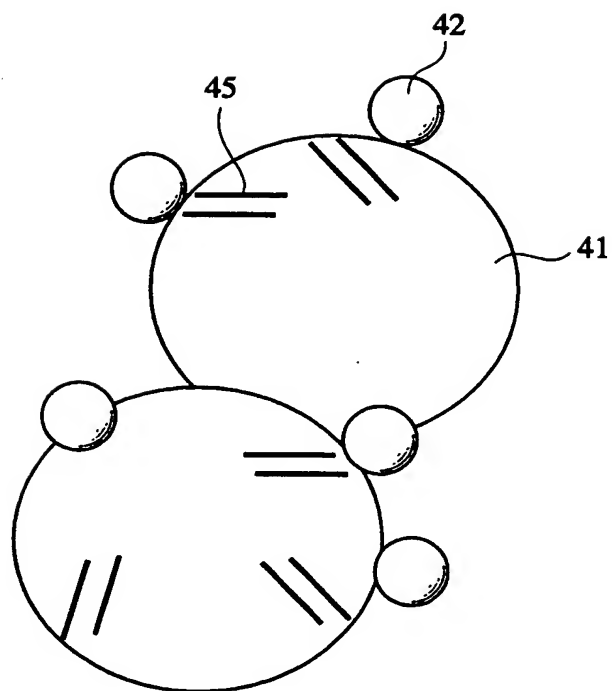
【図 6】



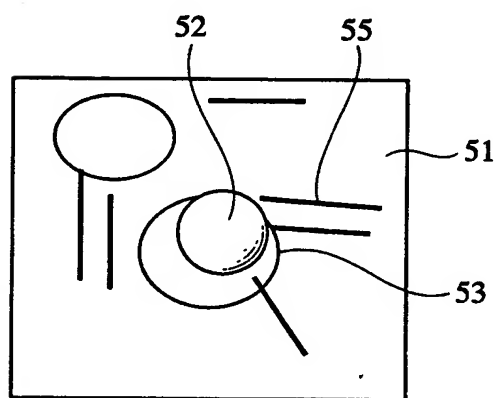
【図 7】



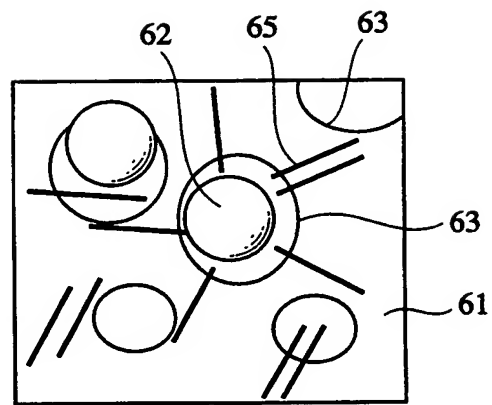
【図 8】



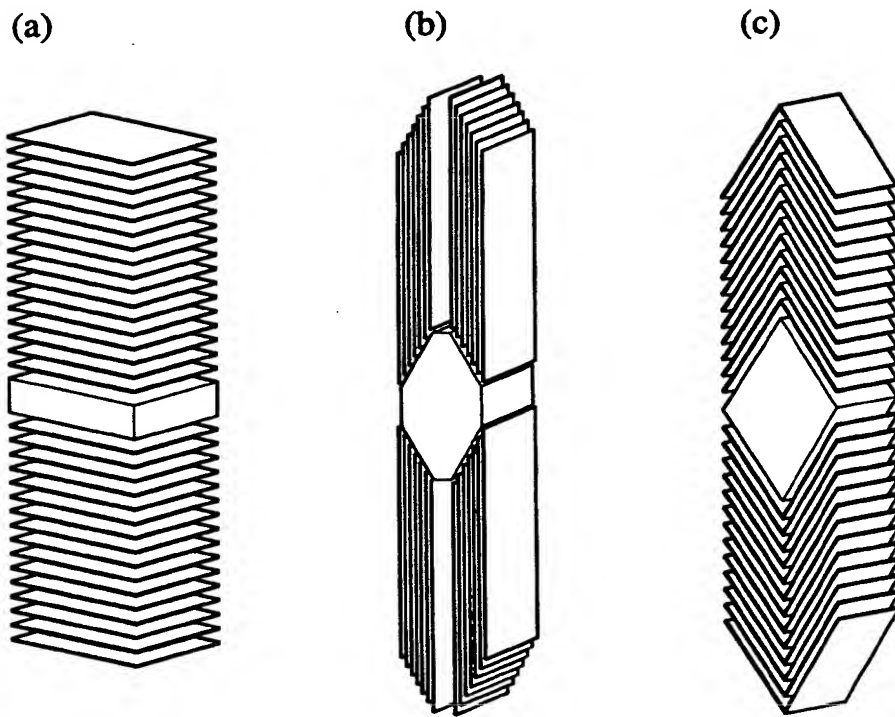
【図 9】



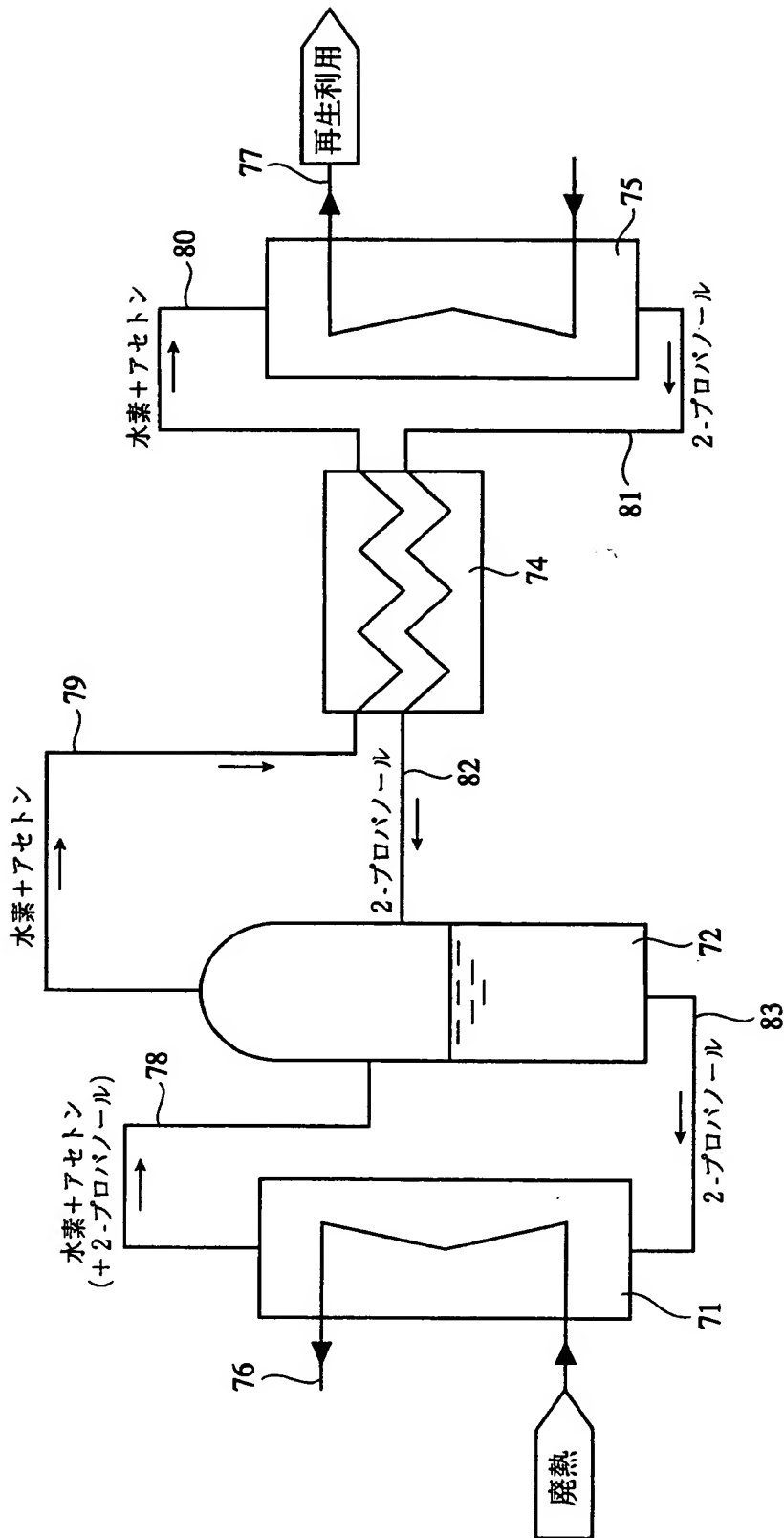
【図 1 0】



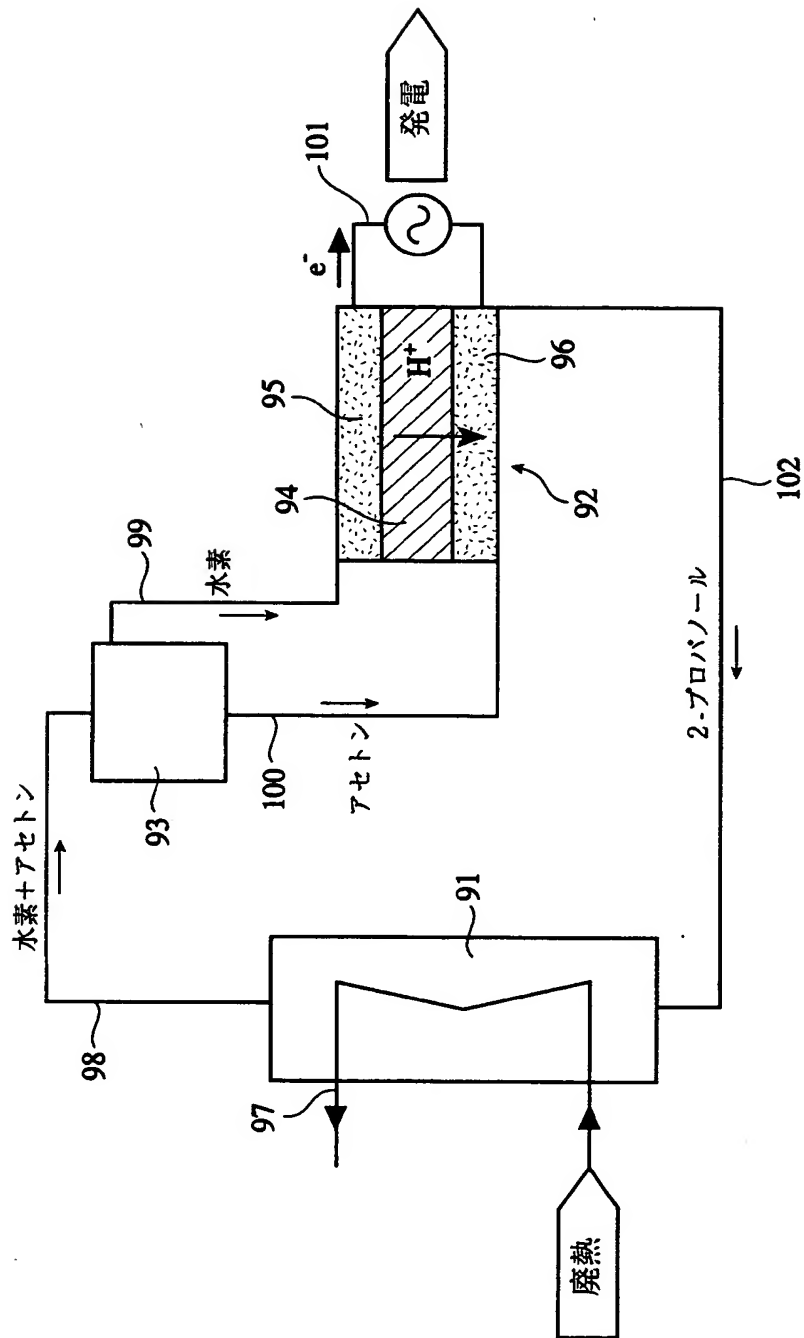
【図 1 1】



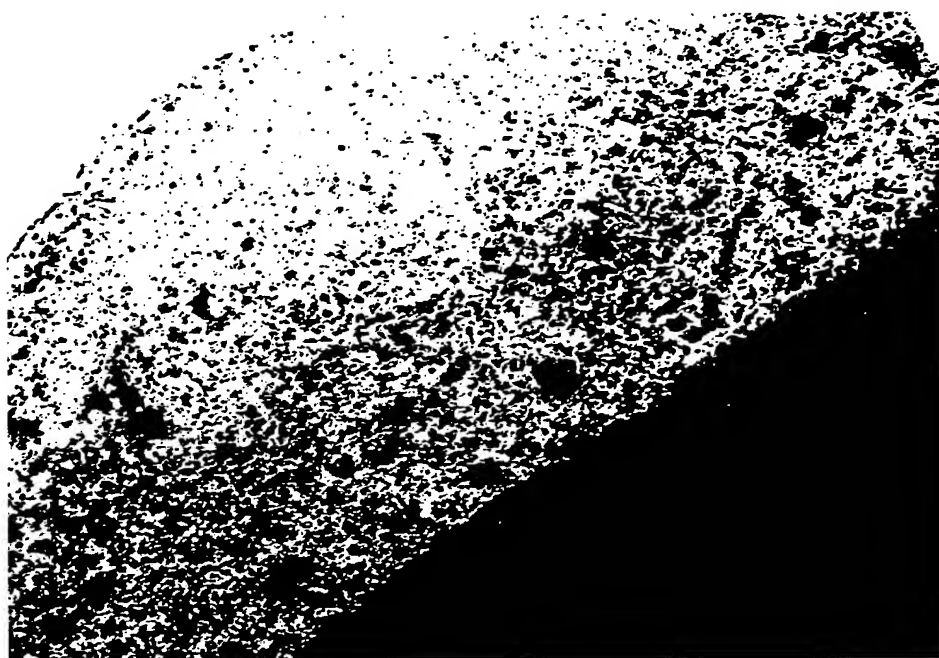
【図 1 2】



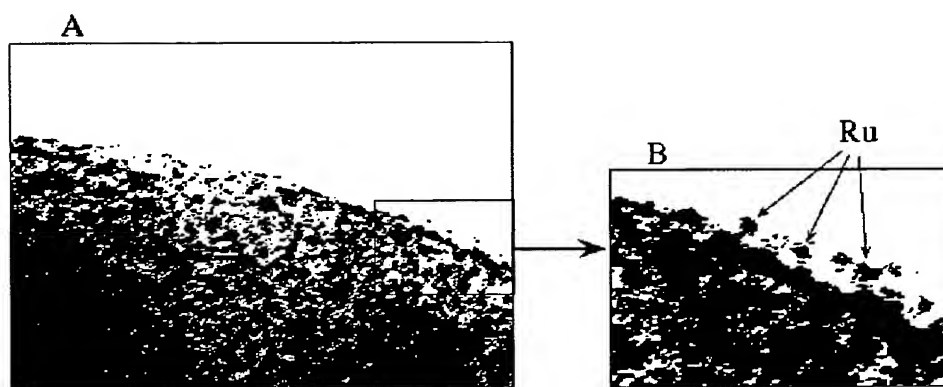
【図 13】



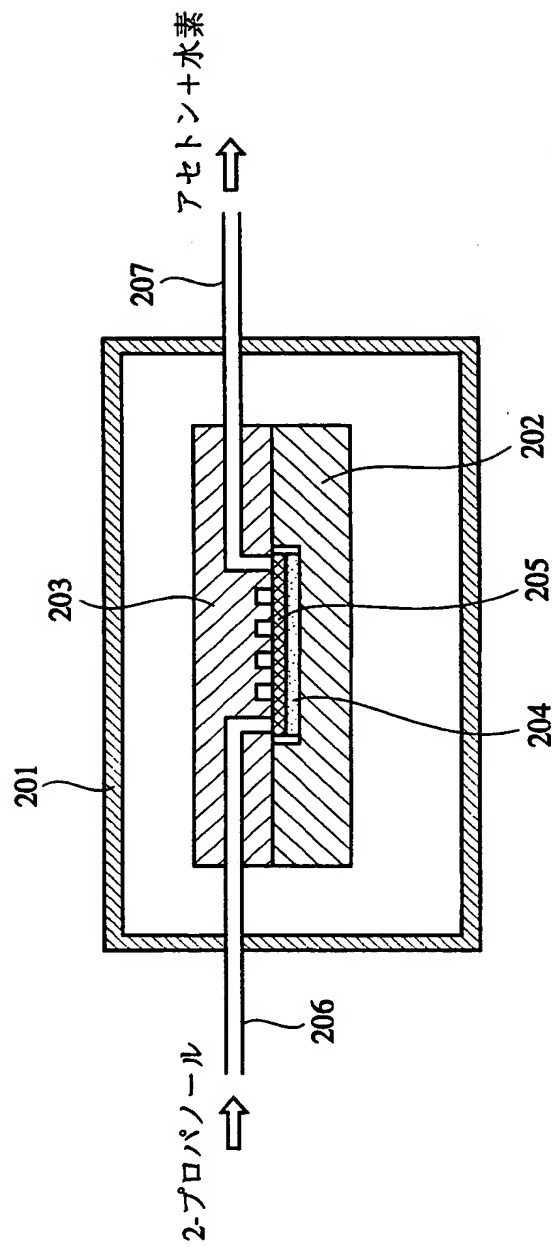
【図 1 4】



【図 1 5】

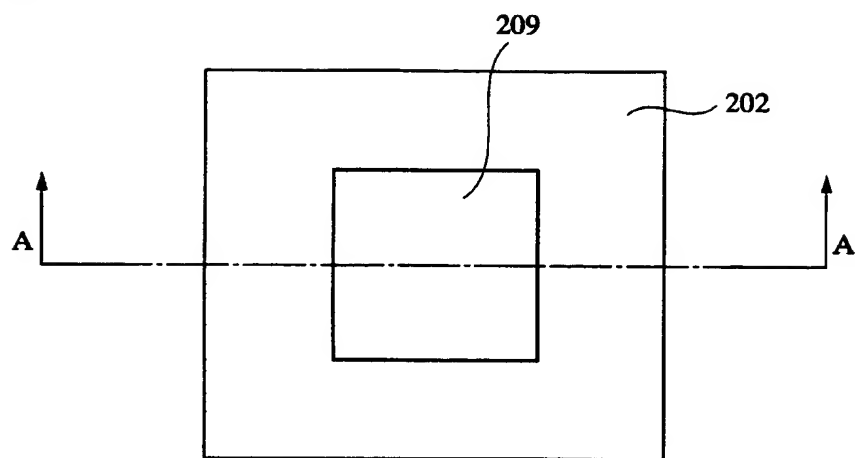


【図 1 6】

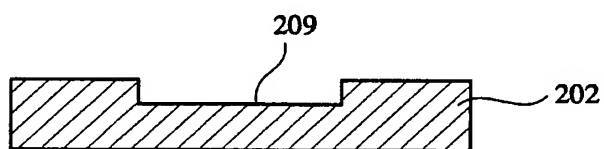


【図 1 7】

(a)

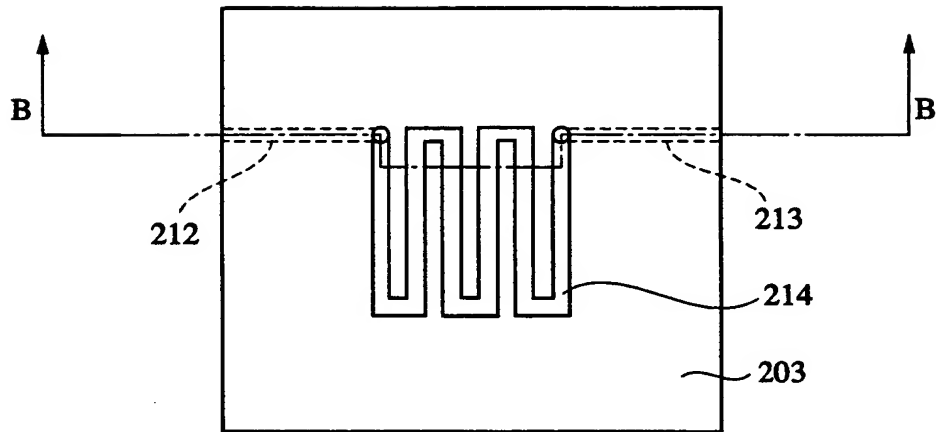


(b)

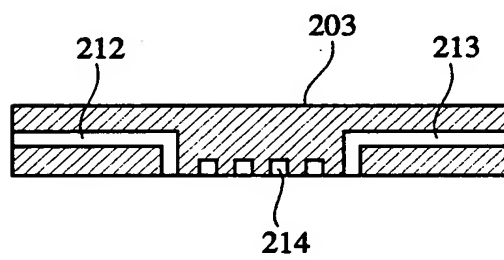


【図 1 8】

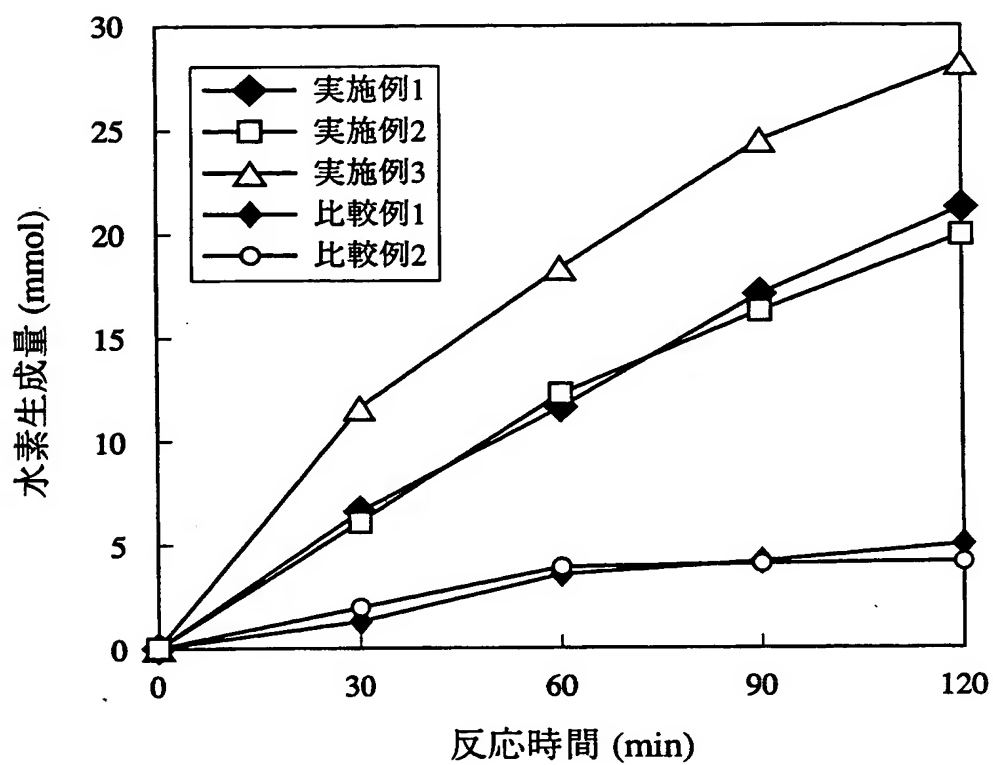
(a)



(b)



【図 1 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カーボン担体に活性種金属を強固に担持し、長期に亘り保持可能で反応による性能低下が少なく、安定した性能が得られる触媒粒子、及びアルコールに対する高性能で長期に亘り安定した性能が得られる脱水素触媒粒子を提供する。

【解決手段】 触媒粒子はカーボン担体表面に形成された窪み部と、窪み部を構成するエッジ面により活性種金属を担持してなる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 3 2 6]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 9 月 6 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号
氏 名 本田技研工業株式会社